

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

66/68 ©Derwent

AN - 1993-397687 [50]

XA - C1993-176932

TI - **Semi-rigid polyurethane foam** prepн. - by reacting mixt. contg. poly:ol(s), water, amine catalysts and foaming agents with aromatic poly:isocyanate (prepolymer)

DC - A25 A95

PA - (MIUA) MITSUBOSHI BELTING LTD
(MITK) MITSUI TOATSU CHEM INC

NP - 1

NC - 1

PN - JP05287046 A 19931102 DW1993-50 C08G-018/48 8p *

AP: 1992JP-0083673 19920406

PR - 1992JP-0083673 19920406

AB - JP05287046 A

Prepn. of semi-rigid polyurethane foams comprises reacting (a) a mixt. contg. polyols, water, amine catalysts and foaming agents and (b) aromatic polyisocyanates or aromatic polyisocyanate prepolymers. The polyol is obtd. from (i) cpds. having OH gps. of 2-4 and (ii) propyleneoxide and ethyleneoxide and the polyol has (1) an OH value of 20-35 mg KOH/g, (2) an **ethyleneoxide content of above 70 wt.% based on total amts. of propyleneoxide and ethyleneoxide**, (3) a random copolymer unit of propyleneoxide and (4) ethyleneoxide and ethyleneoxide polymer unit.

The cpd. (i) includes ethyleneglycol, propyleneglycol, triethyleneglycol, trimethylolpropane, glycerine or pentaerythritol. The content of foaming agents, amine catalysts, foam stabilisers is 1-10 pts. wt. based on 100 pts. wt. of the polyol, 0.0001-10.00 pts. wt. based on cpds. having active hydrogen and 0.1-10 pts. wt. based on total amts. of polyisocyanates and cpds., having active hydrogen resp.

USE/ADVANTAGE - A semi-rigid polyurethane foam having improved surface appearance is obtd.. The foam is esp. used for trims for cars.

In an example, glycerine, ethyleneoxide (EO) and propyleneoxide (PO) were reacted to give polyol (I) (EO content = 5 wt.% based on an EO-PO random copolymer unit, EO content = 15 wt.% based on a block copolymer unit, an EO content based on polyols). 100 pts. wt. of the polyol (I), 2.5 pts. wt. of water, 1.5 pts. wt. of trimethylaminoethylmethanolamine and 0.5 pt. wt. of foaming agent (L-3600 (RCN)) were mixed. The mixt. and **polymethylene polymethylenopolyisocyanate** were mixed (NCO index of 100) and polyurethane foam was obtd.. (Dwg.0/0)

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-287046

(43) 公開日 平成5年(1993)11月2日

(51) Int.Cl.⁵
C 08 G 18/48
C 08 J 9/02
// (C 08 G 18/48
101:00)
C 08 L 75:04

識別記号
NEA
CFF

府内整理番号
8620-4J
8927-4F

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全8頁)

(21) 出願番号 特願平4-83673

(22) 出願日 平成4年(1992)4月6日

(71) 出願人 000003126

三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(71) 出願人 000006068

三ツ星ベルト株式会社

兵庫県神戸市長田区浜添通4丁目1番21号

(72) 発明者 堀 政身

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(72) 発明者 笹岡 邦男

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(74) 代理人 弁理士 最上 正太郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 発泡成形性の良い半硬質ポリウレタンフォームの製造法

(57) 【要約】

【目的】 自動車内装部品用半硬質ポリウレタンフォームの製造法。

【構成】 ポリオール成分として、水酸基を2~4個有する化合物にプロピレンオキシド及びエチレンオキシドを反応させて得られる水酸基価20~35mgKOH/g、末端一級水酸基が全水酸基の70重量%以上で、該ポリオールはエチレンオキシドとプロピレンオキシドの合計量に対するエチレンオキシドの含有量が10~30重量%、かつエチレンオキシドとプロピレンオキシドのランダム共重合部分とエチレンオキシドブロック重合部分の両方を有するものであり、ポリオール成分の70~100重量%を占める。該ポリオール成分、水、アミン触媒及び整泡剤等の助剤よりなるレジン成分と芳香族ポリイソシアートを反応せしめる。

【効果】 本発明による半硬質ポリウレタンフォームはフォーム中に生ずる空洞、フォーム表面の部分的陥没、フォーム表面の広い範囲にわたる筋状パターンの凹凸等の欠陥の発生が起こり難い。

【特許請求の範囲】

【請求項1】ポリオール成分、水、アミン触媒及び整泡剤等の助剤よりなるレジン成分と芳香族ポリイソシアナート又は芳香族ポリイソシアナート・プレポリマーとを反応させて得られる半硬質ポリウレタンフォームの製造に際し、ポリオール成分に、下記ポリオールを使用することを特徴とする半硬質ポリウレタンフォームの製造法。水酸基を2～4個有する化合物にプロピレンオキシド及びエチレンオキシドを反応させて得られる水酸基価20～35mgKOH/g、末端一級水酸基が全水酸基の70重量%以上で、該ポリオールはエチレンオキシドとプロピレンオキシドの合計量に対するエチレンオキシドの含有量が10～30重量%、かつエチレンオキシドとプロピレンオキシドのランダム共重合部分とエチレンオキシドブロック重合部分の両方を有するものであり、該ポリオールがポリオール成分の70～100重量%を占める。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は主として、自動車内装部品、例えば、クラッシュパット、アームレスト、ヘッドレスト等に用いられる半硬質ポリウレタンフォームの製造法に関する。該ポリウレタンフォームを、PVC、ABSシート等の表皮材と、金属等よりなる芯材と共に、型内で一体発泡成形する際、フォーム内に生ずる空洞、フォーム表面の部分的陥没、フォーム表面の広い範囲にわたる筋状パターンの凹凸等の欠陥が発生しにくい半硬質ポリウレタンフォームの製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】半硬質ポリウレタンフォームは、ポリオール成分にあらかじめ配合された水、触媒、整泡剤等を含むレジン成分と、この成分とほぼ化学当量の芳香族ポリイソシアナート成分を十分に混合し、キャビティに注型し、型内で両成分を反応させ、発泡成形して得られる。以下の説明において、ポリオール成分とは各種ポリオールの1種又は2種以上の混合物をいい、レジン成分とは、ポリオール成分と水、触媒、整泡剤等の助剤の混合物をいう。該レジン成分の配合は、次の6つの構成で成り立っている。

【0003】(a) メインポリオール：ポリオール成分中に約70重量%以上含まれる。

水酸基価(以下OH価とかく)：20～40mgKOH/g。

官能基数：2～3。

末端OH基：プロピレンオキシド(PO)とエチレンオキシド(EO)の共重合体であり、全水酸基の約70重量%以上が一級OH基である。主に軟質ポリウレタンフォームに用いられる。

(b) 架橋剤：ポリオール成分中に約2～20重量%以上含まれる。OH価は約300mgKOH/g以上。

(c) 破泡剤：ポリオール成分中に約10～30重量%以上含まれる。色々な種類の化学構造を持つものが使われるが、ポリエーテルポリオール中でアクリロニトリルをグラフト共重合させたポリマー・ポリオールが使われることが多い。

(d) 発泡剤：半硬質ポリウレタンフォームでは、主に水が用いられる。

(e) 整泡剤：各種分子構造のジメチルポリシロキサンとポリオキシアルキレンポリオールとのブロック共重合体が用いられる。

(f) 触媒：各種分子構造の3級アミンが主に用いられる。ごく稀に有機スズが用いられる。

【0004】半硬質ポリウレタンフォームのポリオール成分配合が軟質ポリウレタンフォーム及び硬質ポリウレタンフォームのポリオール成分と異なる主な点は、軟質ポリウレタンフォーム用に用いられる低OH価ポリエーテルポリオールと、硬質ポリウレタンフォーム用に用いられる高OH価ポリエーテルポリオールの両方を用いること、及び破泡剤を多く用いることである。即ち、軟質ポリウレタンフォームでは、上記半硬質ポリウレタンフォーム用のポリオール成分の構成の内、(b) 架橋剤を用いず、又(c) 破泡剤が比較的少量である。

【0005】半硬質ポリウレタンフォーム用イソシアナートとしては、1970年代以前はトリレンジイソシアナートや、トリレンジイソシアナートとポリオールのプレポリマーが用いられていたが、現在では、ポリフェニレンポリメチレンポリイソシアナートの内、官能基数が約2.4～2.8、粘度が約50～300[mPa·s, 25°C]のものや、これとトリレンジイソシアナートや、カルボジイミド変成ジフェニルメタンジイソシアナートの混合物が一般に用いられる。ごく最近では、ジフェニルメタンジイソシアナートの2,4'-異性体の含有率を増したものも用いられることがある。これらの半硬質ポリウレタンフォームの製造に用いられる有機ポリイソシアナートは、軟質ポリウレタンフォーム、硬質ポリウレタンフォームの製造に用いられるものとあまり変わらず、強いていうと、軟質ポリウレタンフォームでは、半硬質ポリウレタンフォームより、トリレンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナートやカルボジイミド変成ジフェニルメタンジイソシアナートなどが用いられるケースやこれらの配合量が多いことぐらいである。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】以上が、現在用いられている、半硬質ポリウレタンフォームの一般的配合であるが、これらを用いた発泡成形工程では、目標設計形状とは異なるフォーム表面上の部分的陥没部、広い面積にわたる筋状パターンの凹凸やフォーム中に空洞が多く発生し、成形品の市場価値をそこねたり、無くしたりする。

【0007】これらの欠点や不良を減少させるための対策として、次のような生産技術的対策が考えられている。

- (1) 型キャビティ内からの発泡原料の漏れの防止
- (2) 原料温度、型温度の適正制御
- (3) フォームと一体成形される芯材の穴部や隙間からの発泡原料の漏れの防止
- (4) 設計形状の部分的変更

(5) ポリウレタンフォーム配合の改良

【0008】上記5つの生産技術的対策の内、(4)の設計形状の部分的変更を除く4つはいずれも発泡工程不良低減に必要な条件である。しかし、上記5つの対策の中でも(5)のポリウレタンフォームの配合が基本的に発泡工程不良率のレベルを決めるものであり、残る

(1)～(4)の対策は、副次的效果しかない。よって下記に発泡成形不良の少ない半硬質ポリウレタンフォーム配合について述べる。但し、半硬質ポリウレタンフォーム配合と、発泡不良の因果関係についての科学的な解説は、反応が、ウレタン化の他に、尿素化等を含み複雑であること、フォームの場合、エラストマーと異なり、CO₂の発生や、発泡反応過程で、不溶性ウレアの析出、Marangoni効果、表面弹性効果、表面粘性効果等の界面現象の存在があり、極めて複雑であることもあって、現在ではまだよくわかっていない。しかし、配合と、発泡不良との因果関係について、現象論的究明による知見は得られているので、以下、これについて述べる。

【0009】発泡成形不良が少ない半硬質ポリウレタンフォーム配合を作るに際し、最も効果的なのは、(d)発泡剤の水を少なくし、密度を高くすることであるが、この場合、成形品が重くなり、これを装着した乗用車の燃費が高くなったり、又3級アミンの成形品中の含量が多くなり、これがPVC外皮中へ移行し、脱塩酸反応を促進して、変色をおこす不都合が生じたりする。現在世界で生産されているクラッシュパッド、アームレスト等の自動車内装部品に用いられる半硬質ポリウレタンフォームの成形品密度は、高くて200kg/m³以下のレベルである。

【0010】密度を上げずに、発泡不良を少なくするには、(b)架橋剤と、(c)破泡剤の配合量を減らすのが効果的であることがわかっている。しかし(b)架橋剤はフォームの硬さを増すために必要であり、これを減らすには(a)メインポリオールとして硬さの高いフォームを与えるOH価のものを用いる必要があるが、これを用いると、独立気泡が発生しやすく、発泡反応終了後、フォームが収縮する。そこで、その対策として(c)破泡剤を多く使うと、発泡不良が増加する。

(c) 破泡剤の配合量を減らすには、

(1) (a) メインポリオールの末端1級OH化率を下げればよいが、この場合一般的に、発泡不良が増加する傾向にある。

(2) ベンタメチルジスチレントリアミン、テトラエチレンジアミン、ビスジメチルアミノエチルエーテル等、コンホメーションチェンジの可能な分子構造の3級アミンを使えばよいが、この場合も発泡不良が増加する。

(3) ポリフェニレンポリメチレンポリイソシアートの官能基数を減らすにはよいが、この場合も、発泡不良が増加する。

(4) (b) 架橋剤として、末端1級OHのものを用いればよいが、この場合、フォーム表面の広い範囲にわたる筋状パターンの凹凸は減るが、フォーム中の空洞や、フォーム表面の部分的陥没部は増加する。

(5) (e) 整泡剤の効果や、配合量を少なくすればよいが、この場合整泡剤は、フォーム中の空洞や、表面の凹凸を少なくする効果があるので、これを少なくすると、発泡不良が増える。

【0011】

【課題を解決するための手段】本出願の発明者らは、従来、ポリオール成分中にメイン配合要素として用いられるポリエーテルポリオールよりも、成形フォームの硬度が高く、独立気泡の発生が少なく、かつ、末端1級OH化率が同等以上であり、よって、触媒、イソシアートの種類や、架橋剤の配合量を皆無か、比較的少量のみ用いることですみ、その結果、発泡成形中に発生するフォーム中の空洞やフォーム表面の部分的陥没、フォーム表面の広い範囲にわたる筋状パターンの凹凸等の不良の発生しにくい半硬質ポリウレタンフォームを得ることができる発泡成形性の良いポリエーテルポリオールを見出し本発明に到達した。

【0012】すなわち、本発明の構成は次の通りである。ポリオール成分、水、アミン触媒および整泡剤等の助剤よりなるレジン成分と芳香族ポリイソシアート又は芳香族ポリイソシアート・ポリオールとを反応させて得られる半硬質ポリウレタンフォームの製造に際し、ポリオール成分に下記ポリオール(A)を使用することを特徴とする半硬質ポリウレタンフォームの製造法。

【0013】(A) 水酸基を2～4個有する化合物にプロピレンオキシド(PO)及びエチレンオキシド EO)を反応させて得られるOH価20～35mg KOH/g、末端1級水酸基が全水酸基の70重量%以上で、該ポリオールはEOとEPの合計量に対するEOの含有量が10～30重量%、かつEOとEPとのランダム共重合部分とEOのブロック重合部分の両方を有するものであり、該ポリオールがポリオール成分の70～100重量%を占める。本発明におけるポリオールは上記の通りであるが、必要により(B)ポリエーテルポリオール中でエチレン性不飽和基含有モノマーを重合して得られるポリマー・ポリオールを破泡剤としてポリオール成分の0～30重量%を混用してもよい。ポリオール(A)の出発原料の水酸基を2～4個有する化合物の例は、エチ

リコール、トリエチレングリコール、ジブロビレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ベンタエリスリトール等が好ましく、水酸基数が上記の範囲外の化合物で、水酸基数が5個以上有する化合物を使用すると、独立気泡が発生しやすくなり発泡反応終了後フォームが収縮するという不都合が生ずる。

【0014】これらの化合物のPO及びEO付加物のOH値は20～35mg KOH/gで、20mg KOH/g未満のものは粘度が高くなり使用しにくく、35mg KOH/gを越えたものは独立気泡が発生し易くなり、発泡反応終了後、フォームが収縮するという欠点が生ずる。上記付加重合はEO/(EO+PO)の比の値(重量)が10～30重量%でEOとPOのランダム共重合部分とEOのブロック重合部分の両方を有することが必要である。その理由は比較的分子量の大きいポリエーテルポリオール中に総てのEOをブロック重合的に導入すると、EO付加反応中にEOのホモポリマーが副生し、これによって得られるポリエーテルポリオールは白濁し、かつ流動性も低下するような好ましくないポリエーテルポリオールとなるからである。

【0015】また、EOとPOのランダム共重合部分とEOのブロック重合部分の割合は、末端1級水酸基が全水酸基の70重量%以上になるだけのEOをブロック重合させ、残りのEOはランダム共重合させることによって決定され、好ましくは全EOの8～15重量%がブロック重合であり、2～15重量%がランダム共重合に用いられる。上記比の値が10重量%未満の場合は、反応性が遅く従って、触媒などを多量に必要とし、成形性が悪くなる。30重量%を越える場合は、反応性が過度に早くなり、独立気泡ができやすくなるので好ましくない。かつ、末端の一級水酸基は全水酸基の70重量%以上が好ましい。この値が70重量%未満の場合は、ウレタン化反応が遅くなり、触媒などを多量に必要とし、成形性が悪くなるので本発明の目的から外れる。(B)のポリマーポリオールの原料のポリエーテルポリオールは(A)と同一のものでも良く、又は異なった一般的に半硬質フォームに用いられるポリエーテルポリオールでも良い。

【0016】エチレン性不飽和基含有モノマーとしてはエチレン、プロピレン、ブチレン、スチレン、アクリロニトリル(AN)、メチルメタアクリレートが好ましく、特に好ましくはスチレン、アクリロニトリルである。ポリマーポリオール中の重合物の含有量は10～40重量%が好ましい。(A)のポリオールと(B)のポリマーポリオールの配合は、(A)が100～70重量%、(B)が0～30重量%である。すなわち用途に応じては(A)のみでもよく、(B)を併用する場合は(B)が30重量%まで使用し得る。(B)を30重量%を越えて併用すると、混合ポリエーテルポリオールの粘度が上昇し、発泡機での混合性が悪くなるばかりでな

く、反応性が早くなつて金型内の流動性が悪化する。

(B)のポリマーポリオールを併用する目的は、得られる半硬質フォームの独立気泡率を下げるための破泡剤としての使用にあるが、(B)を併用することによって、得られる半硬質フォームの圧縮強度が向上するという付随的な効果がある。架橋剤の例としては、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、アニリン1モルにPO、EOなどのアルキレンオキシドを2～3モル付加した化合物、エチレンジアミン1モルにPO、EOなどのアルキレンオキシドを4～5モル付加した化合物などが挙げられる。

【0017】本発明の水は有機ポリイソシアナートと反応してポリ尿素成分を形成するほか、主なる目的は炭酸ガスを発生して発泡剤として作用するもので不可欠の成分である。その使用量はポリオール成分100重量部(以下、部は重量部を示す)に対して、1～10部である。水以外の発泡剤の併用も可能である。

【0018】本発明に使用する発泡用アミン触媒は例えばアミン系ウレタン化触媒のトリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリイソプロパノールアミン、トリプロピルアミン、トリオクチルアミン、ヘキサデシルジメチルアミン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、N-オクタデシルモルホリン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリメチルアミノエチルエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、ジエチレントリアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルプロピレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルブタンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチル-1,3-ブタンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルヘキサメチレンジアミン、ビス[2-(N,N-ジメチルアミノ)エチル]エーテル、N,N-ジメチルベンジルアミン、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン、N,N,N',N"-ベンタメチルジエチレントリアミン、トリエチレンジアミン、トリエチレンジアミンのギ酸塩及び他の塩、第一及び第二アミンのアミノ基のオキシルアルキレン付加物、N,N-ジアルキルビペラジン類のようなアザ環化合物、種々のN,N',N"-トリアルキルアミノアルキルヘキサヒドロトリアジン類、特公昭52-043517のβ-アミノカルボニル触媒、特公昭53-014279のβ-アミノニトリル触媒等である。

【0019】これらの触媒は単独又は混合して用い、その使用量は活性水素をもつ化合物100部に対して0.0001～10.0.0部である。本発明における整泡剤は、従来公知の有機珪素界面活性剤であり、例えば、日本ユニカー(株)製のL-520、L-532、L-540、L-544、L-550、L-3550、L-5305、L-305、L-3600、L-3601、L-5305、

L-5307, L-5309, L-5710, L-5720, L-5740M, L-6202などであり、トーレ・シリコーン(株)製のSH-190, SH192, SH-194, SH-200, SRX-253, SRX-274C, SF-2961, SF-2962, SRX-280A, SRX-294Aなどであり、信越シリコーン(株)製のF-114, F-121, F-122, F-220, F-230, F-258, F-260B, F-317, F-318, F-341, F-601, F-606, X-20-200, X-20-201などであり、東芝シリコーン(株)製では、TFA-4200, TFA-4202などである。これらの整泡剤の使用量は、活性水素を持つ化合物と有機ポリイソシアートの総和100部に対して0.1~10部である。

【0020】本発明では破泡剤を必ずしも必要としないが使用する場合の破泡剤には色々な種類な種類の化学構造を持つものが使われるが前記したポリマー・ポリオールが使われることが多い。破泡剤の使用量はポリオール成分中、0~30重量%である。本発明で使用される有機ポリイソシアートは芳香族系のものであり、又はポリエーテルポリオールと上記芳香族ポリイソシアートとを反応せしめた遊離イソシアート基をもつ芳香族ポリイソシアート・プレポリマーである。

【0021】本発明で使用される芳香族ポリイソシアートには、2, 4-トリレンジイソシアート、2, 6-トリレンジイソシアート、2, 4-トリレンジイソシアートと2, 6-トリレンジイソシアートの異性体比が80/20(TDI-80)、65/35(TDI-65)の混合物、粗トリレンジイソシアート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアート(MDI)、ポリフェニレンポリメチレンポリイソシアート(粗MDI)、ジフェニルメタン-2, 4'-ジイソシアート(MDI異性体)、カルボジイミド基などで変性した種々の公知の変性ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアートなどの単独あるいは混合物がある。最も好ましいものは粗MDIである。

【0022】本発明で使用される芳香族ポリイソシアート・プレポリマーには、上記した芳香族ポリイソシアートと水酸基含有化合物との反応混合物でNCO基を5~35重量%含有するウレタン変成プレポリマーである。水酸基含有化合物としては、ジブロビレングリコール、トリブロビレングリコール、ポリブロビレングリコール、あるいはグリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビトール及び砂糖などにPO、EOなどのアルキレンオキシドを付加させて得られるポリエーテルポリオールなどが用いられる。

【0023】芳香族ポリイソシアート及び/又はそのプレポリマーの使用量はポリオール成分、水などのもつ活性水素基に対するNCO基の当量比(NCO/H)が0.8~1.5となる範囲が適当である。また難燃剤と

して例えば、トリス(2-クロロエチル)ホスフェート、トリス(ジクロロプロピル)ホスフェート、トリス(ジブロモプロピル)ホスフェート、大八化学社製CR-505及びCR-507、アクゾ・ジャパン社製Fyrol-6などを使用することができる。その他、可塑剤、安定剤、着色剤等を必要に応じ添加することができる。本発明を工業的に実施するには、ポリオキシアルキレンポリオール、触媒、整泡剤、その他難燃剤等の助剤類及び発泡剤としての水を所定量混合してレンジ成分とする。ポリウレタン発泡機を使用し、レジン成分と芳香族ポリイソシアート又は芳香族ポリイソシアート・プレポリマーとを一定の比率で連続的に急速混合する。得られた半硬質ポリウレタンフォーム原液を空隙又は型に注入する。この際、有機ポリイソシアートと活性水素含有ポリオール化合物との当量比(NCO/H)が0.8~1.5となるようにレジン成分と有機ポリイソシアートとの流量比を調節する。注入後、数分間で発泡硬化して半硬質ポリウレタンフォームが得られる。本発明で得られる半硬質ポリウレタンフォームは主として、自動車内装部品例えば、クラッシュパッド、アームレスト、ヘッドレスト等に用いられる。

【0024】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。実施例、及び比較例に用いた原料は次の通りである。

1. ポリオール成分

(1) ポリオールI (本発明のポリオール(A)に該当する)

グリセリンにPOとEOを付加反応させたポリオールで、PO/EOランダム共重合部分のEOが5重量%、ブロック重合体のEOが15重量%で、全EO含有量が20重量%となるように反応させて得られたOH値25mg KOH/g、末端1級水酸基化率80%のポリオール。

(2) ポリオールII (本発明のポリオール(A)の限外)

グリセリンにPOを付加し、最後にEOを15重量%となるようにブロック重合したポリオールでOH値25mg KOH/g、末端1級水酸基化率78%のポリオール。

2. 破泡剤 (本発明のポリオール(B)に該当する)

ポリエーテルポリオール中でアクリロニトリルをグラフト重合したポリマー・ポリオールで、三井東庄化学(株)製POP-3128を用いた。

3. 整泡剤

日本ユニカ(株)製L-3600

信越化学(株)製F-318

4. 触媒

トリメチルアミノエチルエタノールアミン

活材ケミカル(株)製Minico L-1020(登

録商標) (トリエチレンジアミンの33重量%ジプロピレングリコール溶液)

5. 発泡剤

水

6. 芳香族ポリイソシアナート

三井東圧化学(株)製のポリフェニレンポリメチレンポ*

(レジン成分、部)

ポリオール I	100
水	2.5
トリメチルアミノエチルエタノールアミン	1.5
L-3600	0.5

該レジン成分とコスモネートCR-200(登録商標)をNCO Index 100になる様に混合し、25℃における自由発泡(フリーブローイング)と、56×200×200mm矩形ブロックの成形を行った。その結果は表1の通りであり、破泡剤を使用しないにも係わらず、収縮は発生しなかった。

※ 破泡剤(POP-3128)の配合部数が【実施例2】:10部

【実施例3】:20部

【実施例4】:30部

である以外は全て実施例1と同じ発泡成形を行った。その結果は、表1の通りであり、フォームの収縮もなく、★ポリオールIの配合部数が

★圧縮強度も高い良好な成形物を与えた。

【0028】【比較例2~4】

【比較例2】:90部

【比較例3】:80部

【比較例4】:70部

ポリオールとしてポリオールIの代わりにポリオールIIを用いた他は、全て実施例2~4の場合と同じ発泡成形を行った。その結果は、表1の通りであり、フリーブローイング時にフォームの収縮が観察された。また、圧縮強さの値は、全般的に実施例2~4と比較して低い結果☆30

☆を示した。

【0029】【実施例5】以下の配合で、月間約15万個の自動車用アームレストを生産する製造ラインに適用し、不良品の発生度合(不良率指數:比較例5の年間平均を1.00とした)を調べた。

(レジン成分、部)

ポリオール I	90
POP-3128	10
水	3.1
MINICO L-1020	0.9
F-318	0.04

(イソシアナート成分)

コスモネートCR-200 NCO Index 100

になる量使用

不良品の検出方法としては、塩ビ外皮上からの指触、及び目視による表面凹凸の検出という官能検査を用いた。

検査はすべて同一人物により、同一基準で、2段階検査を行った。すなわち、

(1) 1次検査:全数検査

(2) 2次検査:抜取検査

不良率の結果を表2に示した。

【0030】【比較例5】以下の配合で、実施例5を適用したのと同一アームレストラインに下記比較例のポリ

(イソシアナート成分)

コスモネートCR-200

NCO Index 100に

*リイソシアナートであるコスモネートCR-200(登録商標)を用いた。

7. 架橋剤

ジエタノールアミン

【0025】【実施例1】次の配合を行った。

なる量を使用

不良品の検出方法は、比較例5の場合と全く同様に実施した。不良率の結果を表2に示した。表2に見る通り、本発明の方法により、不良率は約半減した。なお、得られたアームレスト中のポリウレタンフォームの密度、及*

* び表面硬度の測定は、実施例5と同じとした。

【0031】

【表1】

		比較例				実施例			
		1	2	3	4	1	2	3	4
ポリオール		ポリオールⅡ				ポリオールⅠ			
ポリオール 配合 (部)	メインポリオール	100	90	80	70	100	90	80	70
	破泡剤	0	10	20	30	0	10	20	30
フリー ブロー イング	発泡後の収縮 ライズタイム(秒) 密度(kg/m ³)	有 63 58.6	有 59 58.6	若干有 55 59.0	若干有 54 59.0	無 57 61.4	無 49 64.3	無 48 64.8	無 49 64.8
成形	成形後の収縮 脱型時のパンク 密度(kg/m ³) 25%圧縮強さ(KPa) 50%圧縮強さ(KPa)	有 ↑ 測定不可	無 124 22.3	無 127 25.4	無 120 26.2	無 118 21.0	無 118 22.4	無 120 25.4	無 120 28.2
		有 ↓	無 34.4	無 38.5	無 39.0	無 32.3	無 33.9	無 39.2	無 42.8

(注) ライズタイム: 目視によるフォームの膨張終了時間(秒)
パンク: 脱型時にフォームが割れる現象

【0032】

【表2】

ポリウレタンフォーム発泡成形時に発生する表面凹凸
不良率指數（比較例5の年間平均を1.00とした）

〔比較例5〕	〔実施例5〕
(4月) 0.95	(3月) 0.61
(5月) 1.30	(4月) 0.43
(6月) 0.95	(5月) 0.55
(7月) 1.04	(6月) 0.35
(8月) 1.00	(7月) 0.41
(9月) 0.91	(8月) 0.45
(10月) 1.39	(9月) 0.48
(11月) 0.91	(10月) 0.32
(12月) 0.69	(11月) 0.41
(1月) 0.87	(12月) 0.52
(2月) 1.00	(1月) 0.43
平均不良率指數	1.00
	0.45

検査個数：各月約150,000個

【0033】

【発明の効果】本発明による半硬質ポリウレタンフォームはフォーム中に生ずる空洞、フォーム表面の部分的陥

没、フォーム表面の広い範囲にわたる筋状パターンの凹凸等の欠陥の発生が起こり難い。

フロントページの続き

(72)発明者 宮脇 正

愛知県小牧市大字西之島1818番地 三ツ星
ベルト株式会社内